



(11) Numéro de publication : **0 576 326 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **93401513.2**

(51) Int. Cl.⁵ : **C06D 5/06, C06B 45/10**

(22) Date de dépôt : **14.06.93**

(30) Priorité : **12.06.92 FR 9207067**

(43) Date de publication de la demande :
29.12.93 Bulletin 93/52

(84) Etats contractants désignés :
DE

(71) Demandeur : **S.N.C. LIVBAG**
Centre de Recherches du Bouchet, B.P. 22
F-91710 Vert Le Petit (FR)

(72) Inventeur : **Perotto, Christian**
15, rue du Hameau
F-91610 Ballancourt (FR)

(74) Mandataire : **Pech, Bernard et al**
Sté nationale des poudres et explosifs 12,
qual Henri IV
F-75181 Paris Cédex 04 (FR)

(54) **Composition pyrotechnique génératrice de gaz chauds non toxiques et son utilisation dans un système de protection des occupants d'un véhicule automobile.**

(57) La présente invention concerne une composition pyrotechnique génératrice de gaz chauds non toxiques. La composition comprend essentiellement :

- . un liant qui est le produit de réaction d'un polyazoture de glycidyle hydroxylé avec un polyisocyanate,
- . un plastifiant énergétique comme le 1,2,4 trinitrate de butane triol,
- . une charge oxydante constituée à raison d'au moins 85% de son poids par du nitrate d'ammonium.

La composition qui ne contient pas de composés métalliques, brûle sans produire de résidus solides avec une vitesse de combustion peu dépendante de la pression. Elle est particulièrement bien adaptée aux générateurs de gaz pour coussins gonflables fonctionnant sans chambre de filtration.

EP 0 576 326 A1

La présente invention se rapporte au domaine de la sécurité automobile. Plus précisément l'invention concerne la protection, en cas de collision, des occupants d'un véhicule automobile au moyen d'un sac qui est gonflé par des gaz provenant de la combustion d'une composition pyrotechnique. L'invention est relative à une composition génératrice de gaz chauds non toxiques principalement constituée par un oxydant minéral et par un liant à base de polyazoture de glycidyle.

Il est connu de chercher à assurer la sécurité des occupants d'un véhicule automobile en les protégeant contre les chocs en cas de collision grâce à des sacs gonflés par des gaz provenant de la combustion d'une composition pyrotechnique. Les gaz gonflant les dits sacs doivent répondre à de nombreux impératifs:

- ils doivent répondre à des normes très sévères au plan de la toxicité,
- ils doivent être produits en des temps très courts, de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes,
- ils ne doivent pas contenir des particules solides susceptibles de constituer des points chauds à l'intérieur du sac.

Pour des raisons évidentes de sécurité vis à vis des risques d'incendie, les compositions pyrotechniques générant principalement, par combustion, de l'azote sont préférées. Ces compositions sont en général constituées par un azoture alcalin ou alcalino-terreux et par un oxydant. De telles compositions sont, par exemple, décrites dans les brevets US 3741585, 4203787 ou 4547235. Ces compositions génèrent des gaz dits "froids" dont la température en sortie de chambre de combustion se situe en général entre 600°C et 800°C mais qui contiennent des résidus solides qu'il convient de filtrer avant l'entrée des gaz dans le sac. De telles compositions nécessitent la mise en oeuvre de générateurs complexes, comprenant une ou plusieurs chambres de filtration et de refroidissement. Par ailleurs ces compositions ont une tenue mécanique médiocre. Afin de remédier à ce dernier inconvénient il a alors été proposé d'utiliser dans ces compositions un liant constitué par le produit de réaction d'un polyazoture de glycidyle avec un polyisocyanate, comme décrit par exemple dans le brevet US 4976795. Ce type de composition présente une meilleure tenue mécanique mais nécessite cependant des générateurs possédant une chambre de filtration.

Depuis ces dernières années un autre type de dispositif a été développé selon lequel le sac de protection est gonflé par une petite quantité de gaz chauds, ayant une température plus élevée que dans la solution précédente. Cette petite quantité de gaz chauds est suffisante pour assurer le déploiement rapide du sac tout en représentant une quantité minime de matière dont le refroidissement est assuré par la chute rapide de pression lors du déploiement du sac. Ce type de solution est particulièrement intéressant dans les dispositifs de protection faisant appel à des sacs de faible volume fonctionnant en complément d'une ceinture de sécurité comme illustré par exemple dans la demande de brevet PCT WO 90/05651 ou dans la demande de brevet FR 2652322. Dans ce type de solution on utilise le plus souvent comme composition pyrotechnique des compositions à base de nitrocellulose, éventuellement plastifiée par de la nitroglycérine, qui présentent l'avantage de ne générer aucun résidu solide et de permettre l'emploi de générateurs très simples constitués essentiellement par un inflammateur et une chambre de combustion sans aucune chambre de filtration. Néanmoins ces compositions à base de nitrocellulose présentent d'autres inconvénients. Les gaz de combustion de ces compositions présentent une teneur relativement élevée en produits toxiques, notamment en monoxyde de carbone, ce qui fait que certains constructeurs de véhicules automobiles hésitent à utiliser des dispositifs de protection faisant appel à ces compositions. Par ailleurs la vitesse de combustion de ces compositions dépend beaucoup de la pression régnant dans la chambre de combustion, la courbe représentant la vitesse de combustion d'une telle composition en fonction de la pression ne présentant pas de "plateau" dans la zone de fonctionnement. Il s'agit là d'un inconvénient majeur car dans les dispositifs de protection du type de ceux décrits dans les brevets WO 90/05651 et FR 2652322, au moment du déploiement brutal du sac, il se produit dans la chambre de combustion qui lui est directement reliée, une chute brutale de pression. Cette chute de pression provoque avec les compositions à base de nitrocellulose au moins une baisse sensible de leur vitesse de combustion qui n'est en elle-même déjà pas souhaitable quand elle n'entraîne pas une extinction pure et simple de la composition. Enfin les compositions pyrotechniques de ce type présentent des problèmes de vieillissement dans la mesure où la stabilité des composés nitrés se dégrade dans le temps. Or les dispositifs de protection placés dans les véhicules automobiles doivent pouvoir conserver une fiabilité totale de fonctionnement pendant de nombreuses années.

Les compositions pyrotechniques composites comprenant essentiellement un oxydant entièrement combustible et un liant organique qui sont connues et utilisées dans le domaine de la propulsion des fusées, présentent une bonne résistance au vieillissement et une vitesse de combustion souvent peu dépendante de la pression. Malheureusement les compositions de ce type connues à ce jour ne sont pas utilisables dans les dispositifs de sécurité automobile mentionnés précédemment en raison de la toxicité de leurs gaz de combustion ou de la présence, dans ces derniers, de résidus solides chauds.

Ainsi le brevet US 5 074 938 décrit des propergols pour l'autopropulsion constitués principalement par un liant du type polyadipate de glycol, par un plastifiant énergétique de ce liant, par du nitrate d'ammonium et par

des particules de bore. Une telle composition présente bien un effet "plateau" avec une courbe de la vitesse de combustion en fonction de la pression qui révèle un faible exposant de pression, mais les gaz générés sont, de par la nature même du liant, riches en monoxyde de carbone et par ailleurs ils contiennent des particules solides de bore. De tels gaz ne peuvent pas être utilisés, sans dispositif de filtration, pour gonfler un coussin de sécurité pour véhicule automobile.

Le brevet US 4938813 illustre un autre type de telles compositions qui sont principalement constituées par un liant à base de polyazoture de glycidyle et par une charge oxydante qui est une nitramine comme l'hexogène ou l'octogène. Les compositions de ce type présentent bien un effet "plateau" avec une vitesse de combustion relativement peu dépendante de la pression, mais la présence de nitramines entraîne une toxicité élevée des gaz de combustion incompatible avec les normes exigées pour la sécurité automobile. Par ailleurs ces compositions contiennent souvent comme additifs des sels de plombs qui génèrent des résidus solides.

Un autre type de compositions est illustré dans les demandes de brevets japonais 62265192 et 63248791. Ces compositions sont principalement constituées par un liant à base d'un copolymère de polyazoture de glycidyle et de polyépoxyde et par une charge minérale qui est soit du nitrate d'ammonium, soit du perchlorate d'ammonium. Ces compositions ne présentent pas d'effet plateau marqué et par ailleurs la présence de motifs polyépoxyde dans le liant entraîne une teneur importante dans les gaz de combustion de produits toxiques, notamment de monoxyde de carbone.

L'homme de métier est donc à la recherche de compositions pyrotechniques générant par combustion des gaz chauds qui soient peu toxiques, dont la vitesse de combustion soit peu dépendante de la pression dans le domaine d'utilisation qui se situe habituellement entre 100 et 500 bars, c'est à dire entre 10 et 50 MPa (Méga Pascal), et enfin qui brûlent sans résidus solides.

Le but de la présente invention est de proposer à l'homme de métier des compositions pyrotechniques génératrices de gaz chauds qui satisfont aux exigences exposées ci-dessus sans présenter les inconvénients qui viennent d'être mentionnés.

L'invention concerne donc des compositions pyrotechniques génératrices de gaz chauds non toxiques comprenant notamment un liant organique porteur de groupes azotures, un plastifiant énergétique et une charge oxydante caractérisées en ce que le dit liant est constitué par le produit de réaction d'un polyazoture de glycidyle à terminaisons hydroxyles OH avec au moins un polyisocyanate et en ce que la dite charge oxydante est constituée à raison d'au moins 85% de son poids par du nitrate d'ammonium.

Selon une première réalisation préférée de l'invention les compositions contiennent au moins un additif est choisi dans le groupe constitué par le perchlorate d'ammonium, le noir de carbone et la m-méthyl p-nitro aniline.

Avantageusement la teneur pondérale en additif représente jusqu'à 3% en poids du poids total de la composition, la teneur pondérale de l'ensemble liant/plastifiant énergétique étant comprise entre 30 et 40% en poids du poids total de la composition tandis que la teneur pondérale de l'ensemble charge oxydante/additifs est comprise entre 70% et 60% en poids du poids total de la composition.

Selon une seconde réalisation préférée de l'invention le dit plastifiant énergétique est choisi dans le groupe constitué par le 1,2,4 trinitrate de butane triol, le trinitrate de triméthyloléthane, le dinitrate de triéthylène glycol, le bis (2,2 dinitropropyl) acétal, le bis (2,2 dinitropropyl) formol.

La teneur pondérale en plastifiant est comprise entre 70% et 80% en poids par rapport au poids du polyazoture de glycidyle utilisé.

Les compositions selon l'invention se caractérisent essentiellement ;

- par l'emploi exclusif de polyazoture de glycidyle comme polymère hydroxylé constitutif du liant, les copolymères obtenus à partir de l'azoture de glycidyle et d'un monomère hydroxylé n'entrant pas dans le cadre de la présente invention,
- par l'absence dans la composition de composés métalliques tels que l'aluminium ou le bore,
- par l'emploi du nitrate d'ammonium comme constituant principal de la charge oxydante.

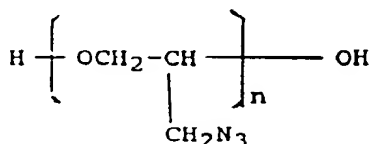
Dans ces conditions les compositions selon l'invention brûlent en dégageant essentiellement de l'azote sans produire de résidus solides. De surcroît il a été observé, et ce malgré l'absence de composés métalliques, que ces compositions ont des vitesses de combustion peu dépendantes de la pression entre 150 et 500 bars soit entre 15 et 50 MPa (Méga Pascal) et d'une valeur compatible avec les exigences de la sécurité automobile. Les compositions selon l'invention se révèlent donc particulièrement bien adaptées pour des générateurs pyrotechniques de gaz destinés à gonfler, en cas d'accident de véhicules automobiles, des coussins de protection, et notamment elles conviennent bien aux générateurs sans dispositif de filtration qui sont très exposés à la chute brutale de pression occasionnée par le déploiement subit du coussin gonflable.

Il est donné ci-après une description détaillée de la mise en oeuvre préférée de l'invention.

Une composition selon l'invention comprend essentiellement, comme il a été indiqué plus haut, un liant, un plastifiant énergétique, une charge oxydante et éventuellement des additifs.

Selon une première caractéristique essentielle de l'invention le liant est constitué par le produit de réaction d'un polyazoture de glycidyle à terminaisons hydroxyles OH avec au moins un polyisocyanate.

Les polyazotures de glycidyle à terminaisons hydroxyles OH utilisables dans le cadre de la présente invention sont des polyéthers de formule générale :

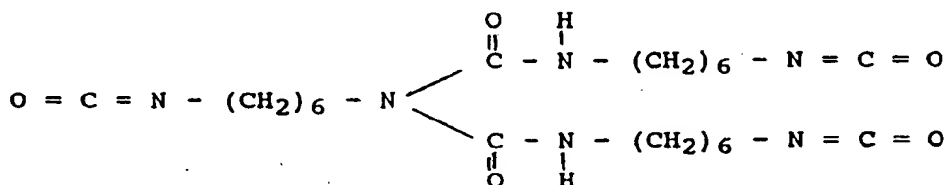


dans laquelle C, H, O, N représentent respectivement le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote et où n représente un nombre entier compris entre 5 et 100.

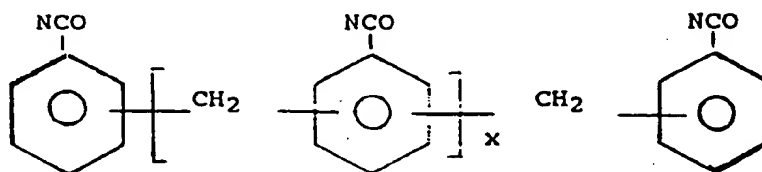
Ces polymères sont en général obtenus par réaction de l'azoture de sodium sur une polyépichlorhydrine comme décrit par exemple dans les brevets US 4 268 450, 4 379 894 ou 4 486 351. On utilisera en général des polyazotures de glycidyle dont la masse moléculaire est comprise entre 600 et 7000 et on préférera ceux dont la masse moléculaire est comprise entre 1500 et 2500.

Comme polyisocyanate on peut utiliser les diisocyanates et triisocyanates aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques usuels comme par exemple le méthyl-1 cyclohexane-2,4 diisocyanate, le méthyl-1 cyclohexane-2,6 diisocyanate, le dicyclohexylmethane-4,4' diisocyanate, l'isophorone diisocyanate, le méthylène diisocyanate, l'hexane-1,6 diisocyanate, le triméthyl-2,2,4 hexane-1,6 diisocyanate, le toluène diisocyanate, le biuret trimère de l'hexaméthylène diisocyanate, le polyméthylène polyphényl isocyanate.

Cependant on préférera comme polyisocyanate le biuret trimère de l'hexaméthylène diisocyanate de formule :



et les polyméthylène polyphénylisocyanates de formule :



dans laquelle x représente un nombre entier ou nul et qui ont une fonctionnalité moyenne en groupe NCO de 2,7.

Dans la formulation du liant selon l'invention le rapport NCO : OH est voisin de 1 : 1.

Afin d'améliorer la réticulation tridimensionnelle du liant on pourra rajouter à l'isocyanate un peu d'un triol court comme par exemple le triméthylolpropane.

Selon une seconde caractéristique essentielle de l'invention la composition contient un plastifiant énergétique du liant. Les plastifiants préférés sont choisis dans le groupe constitué par le 1,2,4 trinitrate de butane triol, le trinitrate de triméthylol éthane, le dinitrate de triéthylène glycol, le bis (2,2 dinitropropyl) acétal et le bis (2,2 dinitropropyl) formol.

La teneur pondérale en plastifiant sera en général comprise entre 70 et 80% en poids par rapport au poids de polyazoture de glycidyle utilisé.

Par ailleurs la teneur pondérale de l'ensemble liant/plastifiant énergétique est avantageusement comprise entre 30 et 40% en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon une troisième caractéristique essentielle de l'invention la composition contient une charge oxydante qui est constituée pour au moins 85% de son poids par du nitrate d'ammonium.

La totalité de la charge oxydante peut être constituée par du nitrate d'ammonium mais il est essentiel dans le cadre de la présente invention que le nitrate d'ammonium représente, en poids, au moins 85% de la charge oxydante.

On utilisera avantageusement un nitrate d'ammonium stabilisé. Le stabilisant pourra par exemple être constitué par un peu d'oxyde de nickel NiO. Cette qualité de nitrate d'ammonium est vendue dans le commerce et contient en général 3% en poids d'oxyde de nickel par rapport au nitrate d'ammonium pur. Dans la présente description l'expression "nitrate d'ammonium" recouvre l'ensemble constituée par le nitrate d'ammonium pur et par le stabilisant éventuellement présent. Bien que l'oxyde de nickel soit non combustible, sa présence en faible quantité s'avère non gênante dans le cadre de la présente invention.

Lorsque la charge oxydante n'est pas constituée à 100% par du nitrate d'ammonium, elle peut être complétée par du nitrate de triaminoguanidinium, par de la nitroguanidine ou encore par une nitramine comme l'hexogène ou l'octogène. Toutefois les compositions préférées dans le cadre de la présente invention contiennent comme charge oxydante exclusivement du nitrate d'ammonium.

Enfin une composition selon l'invention peut contenir des additifs destinés essentiellement à améliorer les caractéristiques de combustion et notamment l'effet plateau c'est-à-dire la faible influence de la pression sur la vitesse de combustion.

Les additifs entrant dans le cadre de la présente invention excluent les métaux ou les composés métalliques et sont préférentiellement choisis dans le groupe constitué par le perchlorate de potassium, le noir de carbone et la m-méthyl p-nitroaniline.

La teneur pondérale en additifs peut représenter jusqu'à 3% en poids par rapport au poids total de la composition. Par ailleurs la teneur pondérale de l'ensemble charge oxydante/additifs est avantageusement comprise entre 70% et 60% en poids par rapport au poids total de la composition.

La formulation des compositions selon l'invention est avantageusement effectuée de la manière suivante. Dans un malaxeur on introduit les constituants de base du liant à savoir le polyazoture de glycidyle, l'isocyanate, le plastifiant énergétique, le durcisseur et des catalyseurs destinés à favoriser la réaction de l'isocyanate sur le polyazoture de glycidyle comme le dilaurate de dibutyl étain ou l'acétyl acétonate de fer. Dans un mélangeur à poudre, on mélange les constituants solides à savoir la charge oxydante éventuellement stabilisée et, le cas échéant, les additifs. Après mise en route du malaxeur on rajoute par fractions successives le mélange des constituants solides jusqu'à obtention d'une pâte homogène qui est mise sous forme définitive par coulée, injection ou extrusion suivie par une cuisson pour parachever la réticulation du liant.

Les compositions selon l'invention se présentent en général sous forme de pastilles ou encore de blocs pleins ou tubulaires.

Ces compositions brûlent avec des vitesses de combustion compatibles avec les exigences de la sécurité automobile, et sans produire de résidus solides. Elles présentent par ailleurs le double avantage d'avoir d'une part une vitesse de combustion sensiblement constante entre 100 et 500 bars c'est à dire entre 10 et 50 MPa et de fournir d'autre part des gaz de combustion contenant beaucoup moins de monoxyde de carbone qu'une composition traditionnelle à base de nitrocellulose.

On constate par ailleurs que les gaz de combustion des compositions selon l'invention ne contiennent pratiquement pas d'oxydes d'azote et ce malgré une forte proportion de constituants azotés dans la composition.

En raison de cet ensemble de propriétés les compositions selon l'invention peuvent avantageusement être utilisées dans les générateurs pyrotechniques de gaz destinés aux dispositifs de protection par coussins gonflables des occupants d'un véhicule automobile. Comme ces compositions produisent par ailleurs des gaz chauds elles trouvent leur application préférentielle dans les générateurs pyrotechniques de gaz chauds ne comportant qu'une chambre d'allumage et qu'une chambre de combustion reliée directement à un coussin gonflable fonctionnant en complément d'une ceinture de sécurité.

Les exemples qui suivent illustrent, à titre non limitatif, certaines possibilités de mise en oeuvre de l'invention.

Exemple 1

On a fabriqué la composition suivante :

- Polyazoture de glycidyle
(de masse 2000)
 - 1,2,4 trinitrate de butane triol
 - trinitrate de triméthylol éthane
 - biuret trimère de l'hexaméthylène diisocyanate.
- 34 parties en poids

- Nitrate d'ammonium (NiO 3%) : 65 parties en poids
 - m-méthyl p-nitroaniline : 0,5 parties en poids
 - diphenylamine : 0,5 parties en poids
- Cette composition a donné les vitesses de combustion suivantes :
- 29 mm/s à 32 MPa
 - 30 mm/s à 36 MPa
 - 31 mm/s à 40 MPa
 - 32 mm/s à 44 MPa

- L'analyse des gaz de combustion a été la suivante :
- azote : 30,6% en poids
 - monoxyde de carbone : 8,2% en poids
 - dioxyde de carbone : 22,6% en poids
 - oxydes d'azote : 0,1% en poids
 - hydrogène : 0,4% en poids
 - divers : 0,9% en poids
 - eau : 37,2% en poids

Exemple 2

On a fabriqué la composition suivante

- Polyazoture de glycidyle :
(de masse 2000)
 - Isophorone diisocyanate :
 - Triméthylol propane :
 - 1,2,4 trinitrate de butane triol:
- 32 parties en poids

- Nitrate d'ammonium (NiO 3%) : 65 parties en poids
 - Perchlorate d'ammonium : 0,5 parties en poids
 - Noir de carbone : 2 parties en poids
 - m-méthyl p-nitroaniline : 0,5 parties en poids
- Cette composition a donné les vitesses de combustion suivantes :
- 18 mm/s à 20 Mpa
 - 20 mm/s à 24 MPa
 - 24 mm/s à 36 MPa
 - 26 mm/s à 40 MPa
- L'analyse des gaz de combustion a été la suivante :
- azote : 30,8% en poids
 - monoxyde de carbone : 6,1% en poids
 - dioxyde de carbone : 29,2% en poids
 - oxydes d'azote : néant
 - hydrogène : 0,8% en poids

- divers (HCl principalement) : 0,2% en poids
- eau : 32,9% en poids

5

Revendications

1. Composition pyrotechnique génératrice de gaz chauds non toxiques comprenant notamment un liant or-
ganique porteur de groupes azotures, un plastifiant énergétique et une charge oxydante caractérisée en
ce que le dit liant est constitué par le produit de réaction d'un polyazoture de glycidyle à terminaisons hy-
droxyles avec au moins un polyisocyanate et en ce que la dite charge oxydante est constituée à raison
d'au moins 85% de son poids par du nitrate d'ammonium.
2. Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle contient au moins un additif choisi dans
le groupe constitué par le perchlorate d'ammonium, le noir de carbone et la m-méthyl p-nitroaniline.
3. Composition selon la revendication 2 caractérisée en ce que la teneur pondérale en additif représente jus-
qu'à 3% en poids du poids total de la composition.
4. Composition selon la revendication 3 caractérisée en ce que la teneur pondérale de l'ensemble
liant/plastifiant énergétique est comprise entre 30% et 40% en poids du poids total de la composition et
en ce que la teneur pondérale de l'ensemble charge oxydante/additifs est comprise entre 70% et 60% en
poids du poids total de la composition.
5. Composition selon la revendication 4 caractérisée en ce que le dit plastifiant énergétique est choisi dans
le groupe constitué par le 1,2,4 trinitrate de butane triol, le trinitrate de triméthylol éthane, le dinitrate de
triéthylène glycol, le bis (2,2 dinitropropyl) acétal et le bis (2,2 dinitropropyl) formol.
6. Composition selon la revendication 5 caractérisée en ce que la teneur pondérale en plastifiant est
comprise entre 70% et 80% en poids par rapport au poids du polyazoture de glycidyle utilisé.
7. Utilisation dans un générateur pyrotechnique de gaz destiné à un dispositif de protection des occupants
d'un véhicule automobile, d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6.

35

40

45

50

55

Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 1513

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	WO-A-8 903 372 (C.S. KIM) * revendications 1,2,5,6,7,10 *	1,5	C06D5/06 C06B45/10
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 115, no. 22, 2 Décembre 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 235783q, N. KUBOTA ET AL. 'Combustion mechanism of GAP/AN propellants.' page 215 ; & Int. Annu. Conf. ICT 1991, 22nd(Combust. React. Kinet.), pages 421 -429	2	
A	FR-A-2 633 300 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) * page 31, ligne 22 - page 32, ligne 21; revendications 13-19,28 *	1	
D,A	US-A-5 074 938 (MINN-SHONG CHI) * colonne 5, ligne 19 - ligne 58; revendications *	1-8	
A	US-A-5 076 868 (D.W. DOLL ET AL.) * colonne 3, ligne 8 - ligne 11; revendications; tableau 1 *	1	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
			C06D C06B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 11 OCTOBRE 1993	Examinateur SCHUT R.J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons A : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1501 (REV. 1/92)